

Вивчено вплив концентрації темплату Culminal C8564 на структурні, поверхневі та електрохімічні властивості зразків гідроксиду нікелю, отриманих методом темплатного гомогенного осадження. Визначено дві оптимальні концентрації темплату: 0,1 % з максимальною питомою ємністю 499 F/g та оптимальним використанням при низьких та середніх густинах струму розряду 40–80 mA/cm²; 0,4 % з максимальною питомою ємністю 525 F/g з оптимальним використанням при високих густинах струму 120 mA/cm² та вище

Ключові слова: гідроксид нікелю, темплатний синтез, гомогенне осадження, питома ємність, суперконденсатор

Изучено влияние концентрации темплата Culminal C8564 на структурные, поверхностные и электрохимические свойства образцов гидроксида никеля, полученных методом темплатного гомогенного осаждения. Определены две оптимальные концентрации темплата: 0,1 % с максимальной удельной емкостью 499 F/g и оптимальным использованием при низких и средних плотностях тока разряда 40–80 mA/cm²; 0,4 % с максимальной удельной емкостью 525 F/g с оптимальным использованием при высоких плотностях тока 120 mA/cm² и выше

Ключевые слова: гидроксид никеля, темплатный синтез, гомогенное осаждение, удельная емкость, суперконденсатор

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕМПЛАТА ПРИ ГОМОГЕННОМ ОСАЖДЕНИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni(OH)₂ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В. Л. Коваленко

Кандидат технических наук, доцент**

Кафедра аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств*

E-mail: vadimchem@gmail.com

В. А. Коток

Кандидат технических наук, доцент**

Кафедра процессов и аппаратов, и общей химической технологии*

E-mail: valeriykotok@gmail.com

*Украинский государственный химико-технологический университет

пр. Гагарина, 8, г. Днепр, Украина, 49005

**Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств

Вятский государственный университет

ул. Московская, 36,

г. Киров, Российская Федерация, 610000

1. Введение

Суперконденсаторы (СК) являются самыми современными химическими источниками тока (ХИТ). СК широко применяются для запуска электродвигателей в электромобилях, насосных станциях, электроинструменте и других устройствах. СК также используются как стартерные ХИТ для запуска двигателей внутреннего сгорания, как источники бесперебойного питания для компьютеров, различных приборов и др. Наилучшими характеристиками обладают гибридные суперконденсаторы. Для суперконденсаторов характерна высокая скорость заряда-разряда. В результате этого на Фарадеевском электроде гибридного суперконденсатора электрохимический процесс протекает на поверхности и в тонком поверхностном слое частиц активного вещества. Из-за этого к активному веществу Фарадеевского электрода предъявляются специальные требования [1, 2] к удельной поверхности, кристаллической структуре и электрохимической активности. В частности, ак-

тивный материал должен состоять из частиц нано- и субмикронного размера с высокой удельной поверхностью. Оксидноникелевый электрод, с Ni(OH)₂ в качестве активного вещества, широко используется в качестве Фарадеевского электрода гибридных суперконденсаторов. Гидроксид никеля применяют как самостоятельно [3], в виде наноразмерного [4] или ультрадисперсного порошка [5], так и в виде композита с нанолуглеродными материалами (оксидом графена [6], углеродными нанотрубками [7]).

Существуют различные методы синтеза гидроксида никеля и слоистых двойных гидроксидов никеля на его основе. Получение гидроксидов возможно химическим осаждением путем прямого синтеза (добавления щелочного раствора к раствору соли никеля) [8], обратного синтеза (добавления раствора соли никеля к раствору щелочи) [9, 10], двухступенчатого высокотемпературного синтеза [11], использования золь-гель метода [12]. Так же для получения используются электрохимические методы [13, 14], в т. ч. синтез в щелевом диафрагменном электролизере [15, 16].

Для гидроксида никеля характерен полиморфизм и описаны две его модификации [17]. β -форма (химическая формула $\text{Ni}(\text{OH})_2$, структура брусита) и α -форма (химическая формула $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, структура гидротальцита). β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ обладает высокой стабильностью при циклировании и широко применяется в качестве активного вещества, как аккумуляторов, так и суперконденсаторов. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ обладает значительно более высокими электрохимическими характеристиками, чем β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и более эффективно могут использоваться в гибридных суперконденсаторах. Поэтому разработка и оптимизация методов получения электрохимически высокоактивного α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ являются актуальными задачами.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Метод синтеза и условия проведения напрямую определяют микро- и макроструктуру частиц, что обуславливает электрохимические свойства гидроксида никеля. Для эффективного использования в суперконденсаторах гидроксид никеля должен обладать определенными свойствами [18], в частности быть α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с оптимальной кристалличностью и частицами субмикронного [5] и наноразмера [4, 19].

В общем виде реакция синтеза гидроксида никеля может быть записана следующим образом:



При этом скорость нуклеации значительно выше, чем скорость роста кристалла. Механизм формирования гидроксида никеля (и других осадков подобного типа) состоит из двух стадий: первая стадия (очень быстрая) – формирование первичной аморфной частицы; вторая стадия (медленная) – кристаллизация (старение) первичной частицы. В результате формируется гидрофильный осадок, содержащий большое количество захваченного маточного раствора. Во время фильтрования и последующей сушки частицы осадка спрессовываются и спекаются, что приводит к значительному увеличению размера частиц и снижению удельной поверхности. Для предотвращения этого явления, возможно использовать два подхода:

- 1) использование метода синтеза с высокой скоростью нуклеации и очень высокой скоростью роста кристаллов;
- 2) использование специальных веществ для предотвращения слипания первичных частиц.

Первый путь реализуется при использовании метода гомогенного осаждения [20]. Сущность метода состоит в том, что ионы-осадители OH^- образуются по всему объему раствора в результате термического гидролиза аминокислот (мочевина [21, 22], гексаметилентетрамина [23]). Гомогенное осаждение может проводиться как в водных растворах, так и при использовании смешанных растворителей [24] или в неводных растворителях, например ионных жидкостях [25]. В основном гомогенное осаждение для получения ультрадисперсного гидроксида проводится при высоких температурах 140–180 °С. Так же для этой цели используется микроволновой нагрев [26].

Второй путь реализуется при использовании ПАВ [26] или темплатного синтеза. Темплатный синтез – это синтез вещества в темплате (матрице). В основном такой метод применяется при формировании покрытий, например электрохромных пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [27, 33] или триполифосфатного покрытия [28]. При этом формируются материалы, подобные полимерным композитам [29]. В [30] показана возможность использования водорастворимых темплатов для получения гидроксида никеля.

Однако наиболее перспективным является объединение обоих подходов – использование темплатного гомогенного осаждения. Следует отметить, что подобный комплексный метод темплатного гомогенного осаждения очень слабо изучен. Предложено всего несколько веществ в качестве водорастворимых темплатов, например ПЭГ6000 [31]. Влияние концентрации темплата не изучено вовсе. Поэтому перспективным может быть использование водорастворимого недоразвитого темплата для гомогенного осаждения и изучение влияния его концентрации на электрохимические свойства получаемого гидроксида никеля.

3. Цель и задачи исследования:

Целью работы была оптимизация состава раствора для темплатного гомогенного осаждения гидроксида никеля с высокой удельной емкостью для использования в суперконденсаторах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать образцы гидроксида никеля методом гомогенного осаждения при различных концентрациях темплата;
- изучить структурные, поверхностные и электрохимические характеристики полученных образцов;
- провести сравнительный анализ характеристик образцов и определить оптимальную концентрацию темплата для получения высокоактивного гидроксида никеля для использования в суперконденсаторах.

4. Материалы и методы получения образцов гидроксида никеля и изучения характеристик

4. 1. Темплат, использованный для гомогенного осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Темплат для синтеза гидроксида никеля из водного раствора должен отвечать нескольким требованиям. Темплат должен быть водорастворимым высокомолекулярным веществом и иметь химическое сродство к соединениям никеля. Было предложено использовать эфир целлюлозы Culminal C8564, который при растворении в воде формирует 3D-матрицу, в результате чего происходит загущение раствора. Т.о. данное вещество может быть использовано в качестве темплата. При этом в структуре вещества имеются гидроксогруппы, которые могут взаимодействовать с осадком гидроксида никеля с образованием слабых координационных связей.

4. 2. Метод получения образцов гидроксида никеля

Для синтеза образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ использовался метод гомогенного осаждения путем гидролиза мочевины.

Методика синтеза описана в [18]: раствор, содержащий 60,9 г/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 229,3 г/л мочевины, кипятили на водяной бане в течение 3 часов. Температура рабочего раствора составляла 85 °С. После окончания процесса синтеза реакционная смесь выливалась в большой объем дистиллированной воды для остановки процесса. Для проведения темплатного гомогенного осаждения в рабочем растворе использовали темплат Culminal C8465 с различной концентрацией. Концентрации темплата и маркировки образцов приведены в табл. 1

Таблица 1

Концентрация темплата и маркировка образцов гидроксида никеля

Маркировка образца	0С*	0,5С	1С	2С	3С	4С	5С
Концентрация темплата, масс. %	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

Примечание: * – образец сравнения, полученный без темплата

После синтеза полученные образцы были отфильтрованы, высушены при 60 °С, размолоты, просеяны через никелевую сетку, отмыты дистиллированной водой от растворимых солей и высушены еще раз.

4. 3. Изучение характеристик образцов гидроксида никеля

Кристаллическую структуру образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3 (Россия) (Co-K α излучение, интервал углов 10–90° 2 θ , скорость сканирования 0.1°/с).

Форму и размер частиц образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа 106-И (СЭЛМИ, Украина).

Электрохимические свойства гидроксидов никеля изучали путем гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в специальной ячейке ЯСЭ-2 (СССР) с помощью электронного потенциостата Ellins P-8 (Россия). Для исследований рабочий электрод получали путем намазывания смеси образца гидроксида никеля

(82.5 % масс.), графита (16 % масс.) и ПТФЭ (1.5 % масс.) [32] на пеноникелевую основу. Электролит – 6М KOH. Противоелектрод – никелевая сетка, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Зарядно-разрядное циклирование проводилось в режиме суперконденсатора при плотностях тока 20, 40, 80 и 120 мА/см² (по 10 циклов при каждой плотности тока). По разрядным кривым были рассчитана удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г).

5. Результаты изучения влияния концентрации темплата на характеристики образцов гидроксида никеля

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) показывают, что вначале при повышении концентрации темплата (в ряду образцов 0,5С–1С–1,5С–2С) кристалличность снижается. Однако при дальнейшем увеличении концентрации в ряду образцов 3С–4С–5С кристалличность возрастает.

На рис. 2 приведены изображения СЭМ различных образцов. Отмечено, что при повышении концентрации темплата размер первичных частиц снижается, однако усиливается агломерирование. Это подтверждается тем, что время отфильтровывания осадка при увеличении концентрации возрастало.

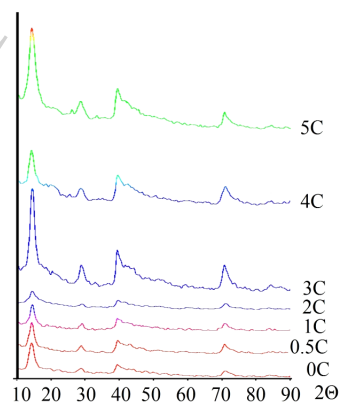


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гидроксида никеля

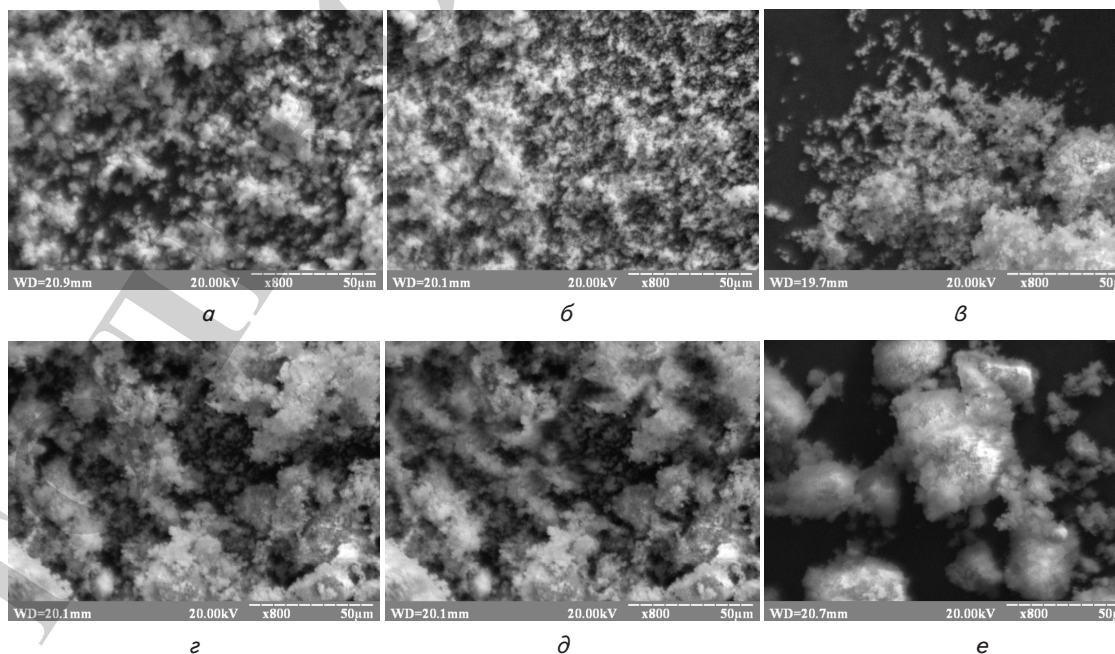


Рис. 2. Изображения СЭМ различных образцов гидроксида никеля: а – 0,5С; б – 1С; в – 2С; г – 3С; д – 4С; е – 5С

На рис. 3 приведены удельные емкости различных образцов гидроксида никеля при различных токах зарядно-разрядного циклирования в режиме суперконденсатора.

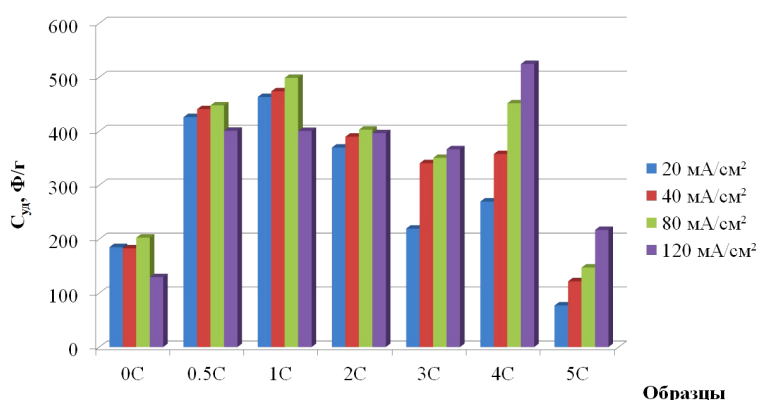


Рис. 3. Удельная емкость образцов гидроксида никеля при разных плотностях тока гальваностатического заряда-разряда, Ф/г

Следует отметить, что для контрольного образца 0C, который получен без темплата, характерна практически постоянная удельная емкость 190 Ф/г при повышении плотности тока с 20 до 80 мА/см², и только при плотности тока 120 мА/см² удельная емкость снижается. Аналогичная зависимость характерна и для образцов 0,5C, 1C и 2C, синтезированных при низких концентрациях темплата. При этом максимальная удельная емкость достигается при плотности тока 80 мА/см². Так же следует отметить, что для образцов удельная емкость 0,5C и 1C (448 Ф/г и 499 Ф/г) существенно выше удельной емкости образца 0C (198 Ф/г). Однако удельная емкость образца 2C несколько снижается. Образцы 3C, 4C, 5C, синтезированные при более высоких концентрациях темплата, показали принципиально другое поведение. Для них характерно постепенное (образец 3C) или резкое (образцы 4C и 5C) повышение удельной емкости при повышении плотности тока. Для данной группы максимальная удельная емкость 525 Ф/г достигается образцом 4C при плотности тока 120 мА/см².

Такие значения удельной емкости сопоставимы с параметрами лучших мировых образцов [4, 5, 22].

6. Обсуждение результатов изучения влияния концентрации темплата на характеристики образцов гидроксида никеля

Использование темплата для синтеза гидроксида никеля должно было уменьшить размер частиц за счет роста в ячейках темплата и предотвращения укрупнения. Однако для дальнейшей эффективной работы в суперконденсаторе, темплат должен быть максимально удален из образца гидроксида никеля. В случае неполного удаления темплат может экранировать частицы гидроксида никеля, снижая удельную емкость. Соответственно, обсуждение результатов исследования будет проводиться с учетом как положительного, так и отрицательного влияния темплата.

Влияние концентрации темплата Culminal C8465 на кристалличность образцов. Приведенные на рис. 1

дифрактограммы четко показали, что все образцы являются α -Ni(OH)₂. При этом контрольный образец 0C имеет среднюю кристалличность. Синтез гидроксида никеля в присутствии темплата с низкой концентрацией (образцы от 0,5C до 2C) приводит к снижению кристалличности. Это связано с тем, что при введении темплата в рабочий раствор в нем формируется 3D-матрица, в ячейках которой и происходит рост частиц гидроксида. Увеличение концентрации темплата ведет к снижению размеров ячейки матрицы, что и приводит к снижению кристалличности и должно приводить к уменьшению размера частиц.

Однако дальнейшее увеличение концентрации темплата приводит к увеличению кристалличности. Одновременно измерение температуры реакционной смеси в процессе синтеза показали повышение температуры с 85 °C до 93 °C. Увеличение температуры вероятно связано с частичным снижением скорости испарения воды за счет образования более плотной матричной структуры. Повышение температуры увеличивает скорость старения гидроксида никеля, что приводит к формированию образцов с повышенной кристалличностью.

Влияние концентрации темплата Culminal C8465 на морфологию и размеры частиц. При темплатном гомогенном осаждении даже с минимальной концентрацией было выявлено, что значительная часть осадка проходит через бумажный фильтр с диаметром пор 100 мкм. Поэтому при всех дальнейших экспериментах фильтрование полученных осадков проводилось с использованием микрофильтрационных мембран «Владипор». Было сделано наблюдение, что с ростом концентрации темплата время фильтрации увеличивается, что указывает на снижение размера частиц. Этот вывод подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), показывающей снижение размера первичных частиц осадка с увеличением концентрации темплата. Однако изображения СЭМ выявили, что при концентрации темплата 0,2 % и выше (образцы 2C, 3C, 4C, 5C) наблюдается образование агрегатов частиц (рис. 2, в–е). Вероятно, происходит слипание и коагуляция частиц, что может ухудшить электрохимические свойства. Можно также предположить, что при промывке не весь темплат был удален из осадка.

Влияние концентрации темплата Culminal C8465 на удельную емкость образцов. Как было определено ранее [18], наибольшее влияние на удельную емкость гидроксида никеля оказывают оптимальная невысокая кристалличность и способность к распаду агрегатов при циклировании и только потом удельная поверхность (размер частиц). Последующий анализ электрохимической активности образцов проведем на основе этих представлений.

Данные, приведенные на рис. 3, позволяют разделить все образцы гидроксида никеля на две группы.

Первая группа образцов (0C, 0,5C, 1C, 2C) была получена без темплата или с низкой концентрацией темплата. Для них характерно незначительное изменение удельной емкости при увеличении плот-

ности тока в ряду 20–40 – 80–120 мА/см², при этом максимальная емкость достигалась при 80 мА/см². Это указывает на то, что образцы обладают высокой стабильностью и не склонны к распаду агрегатов при циклировании. Следует отметить, что образцы, полученные при низких концентрациях темплата (0,05, 0,1 и 0,2 %), имеют существенно более высокую удельную емкость, при этом оптимальная концентрация составляет 0,1 % (образец 1С). Следует отметить, что образцы 0С, 0,5С и 0,1С имеют близкую кристалличность (рис. 1), но в ряду этих образцов снижается размер частиц, что и приводит к увеличению удельной емкости. Снижение кристалличности образца 2С привело к снижению удельной емкости. Для первой группы максимальная емкость 499 Ф/г получена для образца гидроксида никеля, полученного при концентрации темплата 0,1 %.

Вторая группа образцов (3С, 4С 5С) была получена с повышенной концентрацией темплата. Для данной группы характерна возрастающая зависимость удельной емкости от плотности тока циклирования. Например для образца 4С удельная емкость при плотности тока 20 мА/см² составило 269 Ф/г, а при 120 мА/см² – 525 Ф/г (т.е. возрастает в 1,95 раза). Такое поведение характерно для образцов склонных к распаду агрегатов при циклировании. Наличие агрегатов было показано методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, *з–е*). При этом следует отметить, что во второй группе максимальная емкость получена для образца 4С, а образцы 3С и 5С имеют более низкие характеристики. Это хорошо коррелирует с повышенной кристалличностью данных образцов. Самая низкая удельная емкость образца 5С (полученного при наибольшей концентрации темплата) может быть объяснена экранированием частиц гидроксида никеля неполностью удаленным темплом. Для второй группы образцов максимальная удельная емкость 525 Ф/г была получена для образца гидроксида никеля, полученного при концентрации темплата 0,4 %.

7. Выводы

1. Были изучены структурные, поверхностные и электрохимические свойства образцов гидроксида никеля, полученных методом гомогенного осаждения при использовании разных концентраций Culminal C8564 в качестве темплата. Выявлено, при увеличении концентрации темплата до 0,2 % кристалличность снижается, а при дальнейшем увеличении – возрастает. Увеличение концентрации темплата приводит к уменьшению диаметра частиц гидроксида никеля, но при концентрации темплата выше 0,2 % наблюдается образование агломератов частиц. Анализ электрохимических свойств показало, что синтезированные образцы необходимо разделить на две группы. Для первой группы образцов, синтезированных при концентрации темплата до 0,2 %, характерна слабая зависимость удельной емкости от плотности тока циклирования. Показано, что для данной группы максимальные характеристики определяются оптимальной кристалличностью и снижением размера частиц при использовании темплата. Для второй группы образцов, синтезированных при концентрации темплата 0,3–0,5 %, характерно резкое увеличение удельной емкости при повышении плотности тока циклирования, что указывает на распад агрегатов частиц, зафиксированных СЭМ. Обнаружено резкое снижение удельной емкости при высокой концентрации темплата (0,5 %).

2. При комплексном анализе результатов выявлено две оптимальные концентрации темплата – 0,1 % и 0,4 %. Показано, что максимальная удельная емкость для образца, синтезированного при концентрации темплата 0,1 %, составила 499 Ф/г. Данный образец рекомендуется для циклирования при низких и средних плотностях тока 20–80 мА/см². Для использования в высокоскоростных суперконденсаторах с плотностью тока разряда 120 мА/см² и выше необходимо для темплатного гомогенного осаждения использовать концентрацию темплата 0,4 %. При этом получена удельная емкость 525 Ф/г.

Литература

1. Simon, P. Materials for electrochemical capacitors [Text] / P. Simon, Y. Gogotsi // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7, Issue 11. – P. 845–854. doi: 10.1038/nmat2297
2. Burke, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors [Text] / A. Burke // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 53, Issue 3. – P. 1083–1091. doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011
3. Lang, J.-W. Asymmetric supercapacitors based on stabilized α -Ni(OH)₂ and activated carbon [Text] / J.-W. Lang, L.-B. Kong, M. Liu, Y.-C. Luo, L. Kang // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2009. – Vol. 14, Issue 8. – P. 1533–1539. doi: 10.1007/s10008-009-0984-1
4. Lang, J.-W. A facile approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors [Text] / J.-W. Lang, L.-B. Kong, W.-J. Wu, M. Liu, Y.-C. Luo, L. Kang // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 13, Issue 2. – P. 333–340. doi: 10.1007/s10008-008-0560-0
5. Aghazadeh, M. Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors [Text] / M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, S. Dalvand // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 18, Issue 6. – P. 1569–1584. doi: 10.1007/s10008-014-2381-7
6. Zheng, C. Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ composite synthesized by a facile hydrothermal route [Text] / C. Zheng, X. Liu, Z. Chen, Z. Wu, D. Fang // *Journal of Central South University*. – 2014. – Vol. 21, Issue 7. – P. 2596–2603. doi: 10.1007/s11771-014-2218-7
7. Wang, B. Hierarchical NiAl Layered Double Hydroxide/Multiwalled Carbon Nanotube/Nickel Foam Electrodes with Excellent Pseudocapacitive Properties [Text] / B. Wang, G. R. Williams, Z. Chang, M. Jiang, J. Liu, X. Lei, X. Sun // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, Issue 18. – P. 16304–16311. doi: 10.1021/am504530e

8. Solovov, V. Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods [Text] / V. Solovov, V. Kovalenko, N. Nikolenko, V. Kotok, E. Vlasova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 1, Issue 6 (85). – P. 16–22. doi: 10.15587/1729-4061.2017.90873
9. Liu, C. Synthesis and electrochemical performance of amorphous nickel hydroxide codoped with Fe^{3+} and CO_3^{2-} [Text] / C. Liu, L. Huang, Y. Li, D. Sun // Ionics. – 2009. – Vol. 16, Issue 3. – P. 215–219. doi: 10.1007/s11581-009-0383-8
10. Li, J. A facile approach to synthesis coral-like nanoporous $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and its supercapacitor application [Text] / J. Li, F. Luo, X. Tian, Y. Lei, H. Yuan, D. Xiao // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 243. – P. 721–727. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.172
11. Kovalenko, V. L. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications [Text] / V. L. Kovalenko, V. A. Kotok, A. A. Sykchin, I. A. Mudryi, B. A. Ananchenko, A. A. Burkov et. al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – Vol. 21, Issue 3. – P. 683–691. doi: 10.1007/s10008-016-3405-2
12. Xiao-yan, G. Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes [Text] / G. Xiao-yan, D. Jian-cheng // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61, Issue 3. – P. 621–625. doi: 10.1016/j.matlet.2006.05.026
13. Tizfahm, J. Supercapacitive behavior of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanospheres prepared by a facile electrochemical method [Text] / J. Tizfahm, B. Safibonab, M. Aghazadeh, A. Majdabadi, B. Sabour, S. Dalvand // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 443. – P. 544–551. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.024
14. Aghazadeh, M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles [Text] / M. Aghazadeh, A. N. Golikand, M. Ghaemi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, Issue 14. – P. 8674–8679. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.144
15. Kovalenko, V. Obtaining of Ni–Al layered double hydroxide by slit diaphragm electrolyzer [Text] / V. Kovalenko, V. Kotok // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 2, Issue 6 (86). – P. 11–17. doi: 10.15587/1729-4061.2017.95699
16. Kovalenko, V. L. The synthesis of nickel hydroxide by electrolysis from nickel nitrate solution in the slit diaphragm electrolyzer. Electrochemical properties [Text] / V. L. Kovalenko, V. A. Kotok // Collection of research papers of National mining university. – 2015. – Issue 49. – P. 181–186.
17. Hall, D. S. Raman and Infrared Spectroscopy of and Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel [Text] / D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B. R. MacDougall // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116, Issue 25. – P. 6771–6787. doi: 10.1021/jp303546r
18. Definition of factors influencing on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrochemical characteristics for supercapacitors [Text] / V. Kovalenko, V. Kotok, O. Bolotin // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 5, Issue 6 (83). – P. 17–22. doi: 10.15587/1729-4061.2016.79406
19. Hu, M. Effects of particle size on the electrochemical performances of a layered double hydroxide, $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ [Text] / M. Hu, L. Lei // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2006. – Vol. 11, Issue 6. – P. 847–852. doi: 10.1007/s10008-006-0231-y
20. Bora, M. Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powders [Text]: Retrospective Theses and Dissertations / M. Bora. – United States, 2003. doi: 10.2172/822049
21. Tang, H. W. Preparation and characterization of nanoscale nickel hydroxide using hydrothermal synthesis method [Text] / H. W. Tang, J. L. Wang, Z. R. Chang // J. Func Mater. – 2008. – Vol. 39, Issue 3. – P. 469–476.
22. Tang, Y. Hydrothermal synthesis of a flower-like nano-nickel hydroxide for high performance supercapacitors [Text] / Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, Y. Zhao, S. Mu, F. Gao // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 123. – P. 158–166. doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.187
23. Yang, L.-X. Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol [Text] / L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, H. Tong, Z.-H. Liang, L. Li, L. Zhang // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180, Issue 7. – P. 2095–2101. doi: 10.1016/j.jssc.2007.05.009
24. Cui, H. L. Synthesis of flower-like nickel hydroxide by ionic liquids-assisted [Text] / H. L. Cui, M. L. Zhang // J. Yanan Univ. – 2009. – Vol. 28, Issue 2. – P. 76–83.
25. Xu, L. 3D Flowerlike α -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method [Text] / L. Xu, Y.-S. Ding, C.-H. Chen, L. Zhao, C. Rimkus, R. Joesten, S. L. Suib // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20, Issue 1. – P. 308–316. doi: 10.1021/cm702207w
26. Cordoba de Torresi, S. I. Effect of Additives in the Stabilization of the Phase of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Electrodes [Text] / S. I. Cordoba de Torresi, K. Provazi, M. Malta, R. M. Torresi // Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, Issue 10. – P. A1179. doi: 10.1149/1.1403731
27. Kotok, V. The electrochemical cathodic template synthesis of nickel hydroxide thin films for electrochromic devices: role of temperature [Text] / V. Kotok, V. Kovalenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 2, Issue 11 (86). – P. 28–34. doi: 10.15587/1729-4061.2017.97371
28. Vlasova, E. Research of the mechanism of formation and properties of tripolyphosphate coating on the steel basis [Text] / E. Vlasova, V. Kovalenko, V. Kotok, S. Vlasov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 5, Issue 5 (83). – P. 33–39. doi: 10.15587/1729-4061.2016.79559
29. Burmistr, M. V. Antifriction and Construction Materials Based on Modified Phenol-Formaldehyde Resins Reinforced with Mineral and Synthetic Fibrous Fillers [Text] / M. V. Burmistr, V. S. Boiko, E. O. Lipko, K. O. Gerasimenko, Yu. P. Gomza, R. L. Vesnin et. al. // Mechanics of Composite Materials. – 2014. – Vol. 50, Issue 2. – P. 213–222. doi: 10.1007/s11029-014-9408-0

30. Hall, D. S. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties [Text] / D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2014. – Vol. 471, Issue 2174. – P. 20140792–20140792. doi: 10.1098/rspa.2014.0792
31. Mehdizadeh, R. Effect of PEG6000 on the morphology the β -Ni(OH)₂ nanostructures: solvothermal synthesis, characterization, and formation mechanism [Text] / R. Mehdizadeh, S. Sanati, L. A. Saghatforoush // Research on Chemical Intermediates. – 2013. – Vol. 41, Issue 4. – P. 2071–2079. doi: 10.1007/s11164-013-1332-8
32. Kotok, V. Optimization of nickel hydroxide electrode of the hybrid supercapacitor [Text] / V. Kotok, V. Kovalenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 1, Issue 6 (85). – P. 4–9. doi: 10.15587/1729-4061.2017.90810
33. Kotok, V. Electrochromism of Ni(OH)₂ films obtained by cathode template method with addition of Al, Zn, Co ions [Text] / V. Kotok, V. Kovalenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 3, Issue 12 (87). – P. 38–43. doi: 10.15587/1729-4061.2017.103010